

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

РЕПУБЛИКА БЪЛГАРИЯ

(19) BG

(11) 51624 A
5(51) C 08 F 4/32
B 01 J 31/12
C 08 F 10/02



ОПИСАНИЕ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
ПО
АВТОРСКО СВИДЕТЕЛСТВО

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(21) Регистров № 95498

(22) Заявено на 19.11.91

Приоритетни данни

(31) (32) (33)

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № на

(45) Отпечатано на 30.07.93

(46) Публикувано в бюлетин № 7
на 15.07.93

(56) Информационни източници:

(62) Разделена заявка от рег. №

(71) Заявител(и):

Бургаски технологичен университет,
Бургас

(72) Изобретател(и):

Атанас Костадинов Томов
Поморие
Курти Стоянов Куртев
Бургас

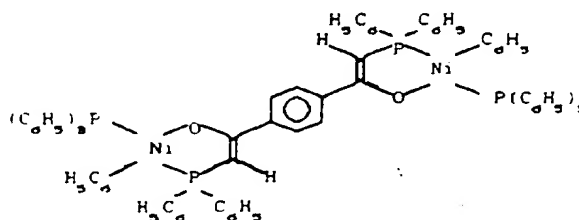
(86) № и дата на РСТ заявка:

(87) № и дата на РСТ публикация:

BEST AVAILABLE COPY

(54) КАТАЛИЗАТОР ЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ЕТИЛЕН И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО
МУ

(57) Катализаторът се използва за получаване на линеен полиетилен в среда от полярни или неполярни разтворители, или смеси от тях, при температура от 0 до 120°C, концентрация на катализатора от $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л до 1 мол/л и налягане на етилена от 1 до 150 атмосфери. Катализаторът за полимеризация на етилен е с формула



в която R_1 , R_2 , R_3 , R_6 , R_7 и R_8 независимо една от друга означават алкилни групи, съдържащи от 1 до 10 въглеродни атома; арилни групи, съдържащи от 6 до 10 въглеродни атома; арилалкилни

BG 51624 A

групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома; алкиларилни групи, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома; R_4 и R_5 независимо един от друг означават H, алкилни групи, съдържащи от 1 до 10 въглеродни атома. По метода Ni(O) съединения взаимодействат с бис- α -кетоилиди и третични фосфини в среда от полярни или неполярни разтворители, или смеси от тях, при температура от -20 до 80°C.

7 претенции

(54) КАТАЛИЗАТОР ЗА ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НА ЕТИЛЕН И МЕТОД ЗА ПОЛУЧАВАНЕТО МУ

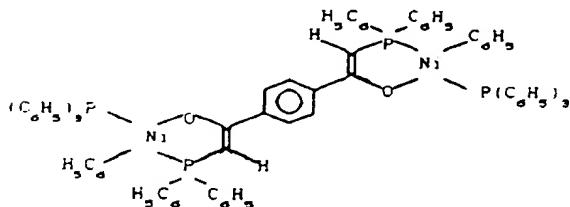
Изобретението се отнася до катализатор за полимеризация на етилен и метод за неговото получаване.

Известно е, че никеловите комплекси, съдържащи хелатно свързани α -кетоилидни лиганди, са активни катализатори за олигомеризация на етилен до линейни α -алкени [1,2]. Модификацията *in situ* на тези органометални съединения ги превръща в двукомпонентни катализатори за полимеризация на етилен до линейен полиетилен [3]. Така например е известно [4] използването на α -кетоилидни никелови комплекси, модифицирани с различни фосфиноакцепторни добавки като катализатори за полимеризация на етилен. Никел-илидни комплекси [5,6], също катализират полимеризацията на етилен до линейен полиетилен. Това са двукомпонентни катализатори и се получават *in situ* по време на каталитичния процес.

Недостатъци на описаните катализатори за полимеризация на етилен са тяхната не особено висока активност и необходимостта от наличието на втори компонент.

Задачата на изобретението е да се създадат катализатор за полимеризация на етилен до линейен полиетилен, работещ без наличието на модифициращи добавки и притежаващ сравнително висока каталитична активност и метод за получаването му.

Задачата се решава с катализатор за полимеризация на етилен със структурна химична формула.



Задачата се решава и с метод на полу-

чаване на катализатор чрез взаимодействието на Ni(O) съединения с бис- α -кетоилидни и тритични фосфини в среда от полярни или неполярни разтворители, или смеси от тях при температура от -20°C до 80°C . Като Ni(O) съединения се използват бис-1,5-циклооктадиен-никел(O), биснорборнадиенникел(O), тетраакис-трифенилфосфинникел(O), тетракистринафтилфосфинникел(O).

Предимствата на катализатора съгласно изобретението са, че е едноконпонентен и с повишена активност в сравнение с известните никел-илидни катализатори за полимеризация на етилен.

Изобретението се пояснява със следващите примери.

Пример 1. Към 1,71 g (2,5 mmol) 1,4-бис[(1-трифенилфосфоранилидено)ацетил] бензол, при 0°C се добавят 1,37 g (5 mmol) трифенилфосфин, разтворени в 200 cm^3 бензол. Сместа се разбърква 24h при 50°C . След охлаждане до стайна температура към реакционната смес се добавят 50 cm^3 н-хексан и тя се филтрира в инвертна среда през стъклен филтър G-3. Отделената утайка се промива с 30 cm^3 смес (1:1) бензол и хексан и се суши 2 h под вакуум (0,1 torr) при 50°C . Добив: 1,65 g (50% от теор).

Анализ:

Елементарен анализ:

Изчислено: C-74,35% H-4,99%

Определено: C-73,93% H-4,79%

ИЧ-спектър (cm^{-1}): 1560 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1523 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1478 ($\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{аром})}$), 1430 ($\nu_{\text{C}(\text{аром})-\text{P}}$), 1375 ($\nu_{\text{C}=\text{P}}$), 1332 ($\nu_{\text{C}=\text{C}-\text{P}}$), 1280 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 855 ($\delta_{\text{C}(\text{аром})-\text{H}}$), 740-730 ($\delta_{\text{C}(\text{аром})-\text{H}}$), 690 ($\delta_{\text{C}(\text{аром})-\text{H}}$).

УВ-спектър: $\lambda_{\text{max}} = 250$ и 340 nm

Пример 2. В метален автоклав, снабден с магнитна бъркалка, се зараждат $8,7 \cdot 10^{-3}$ g катализатор (пример 1) и 20 cm^3 толуол. Реакторът се свързва с устройство за дозиране на етилен и след достигане на работното налягане реакционната смес се нагрява до 70°C . Полимеризацията продължава 30 min. Добив на полиетилсн: 6,8 g (таблица 1).

BEST AVAILABLE COPY

Таблица 1.

Свойства на полиетилен, получен с катализатор 1

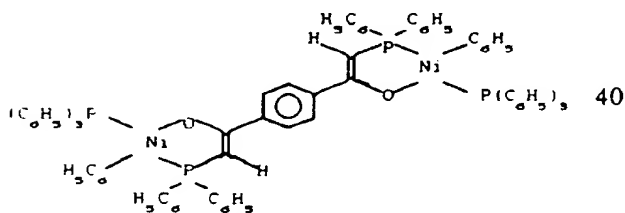
№ на опита	Разтворител	Конц. на кат. $\times 10^4$ mol/l	Pc_2H_4 at	$A_{кат.}$ kg/g Ni	М.м. на ПЕ g/mol	Т.т. на ПЕ $^{\circ}C$	Кристалност на ПЕ %	Бр. CH_3 на 1000 C-атома	Плътност на ПЕ kg/m ³
1	толуол	3,3	20	8,81	281300	125,5	68,8	5,3	948
2	хептан	3,3	7	3,89	220700	124,0	68,0	5,8	945
3*	цикло-хексан	39	3,5	3,2					

Сравнителните данни са взети от US 4 716 205

Пример 3. В метален автоклав, снабден с магнитна бъркалка, се зареждат $8,7 \cdot 10^{-3}$ g катализатор (пример 1) и 20 cm^3 н-хептан. Реакторът се свързва с устройство за дозиране на етилен и след достигане на работното налягане реакционната смес се нагрява до $70^{\circ}C$. Полимеризацията продължава 4 h. Добив на полиетилен 3 g (таблица 1).

Авторски претенции

1. Катализатор за полимеризация на етилен със структурна химична формула



2. Метод за получаване на катализатор за полимеризация на етилен съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че $Ni(O)$ съединенията взаимодействат с бис- α -кетонлиди и третични фосфини в среда от полярни и неполярни разтворители, или смеси от тях при температура от -20 до $80^{\circ}C$ и реакционно време от 30 min до 72 h.

3. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като $Ni(O)$ съединения се използват бис-1,5-циклооктадиенникел(O), биснорборнадиенникел(O), тетрааксифенилфосфинникел(O), тетракистринафтилфосфинникел(O).

4. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като полярни разтворители се използват етери, съдържащи от 3 до 20 въглеродни атома, кетони, съдържащи от 3 до 20 въглеродни атома, естери, съдържащи от 2 до 20 въглеродни атома, тетраhydroфуран, диоксан, пиридин.

5. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че като неполярни разтворители се използват бензол, алкилароматни въглеводороди, съдържащи от 7 до 20 въглеродни атома.

6. Метод съгласно претенция 2, характеризиращ се с това, че катализаторът се изолира от реакционната смес чрез утаяване, филтриране, изпаряване на разтворителя.

7. Метод съгласно претенция 6, характеризиращ се с това, че за утаяване на катализатора се използват алкани, съдържащи от 5 до 20 въглеродни атома, циклоалкани, съдържащи от 5 до 20 въглеродни атома.

Литература

1. Keim, W., A. Behr., B. Gruber, B. Hoffman, F.H. Kowaldt, U. Kurschner, B. Limbacher and F. P. Sistg, Organometallics, 5 (1986), 2356. 5
2. Keim, W., J. Mol. Catal. , 52 (1989), 19.
3. Klabunde U. , S. D. Ittel, J. Mol. Catal. , 41 (1987) 123.
4. US 4716205
5. US 4691036
6. US 4620021

Издание на Патентното ведомство на Република България
София - 1113, бул. "Д-р Г. М. Димитров" 52-Б

Експерт: П. Димитров

Редактор: Н. Божинова

Пор. 36953

Тираж: 40 СР

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)